



⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑳ Numéro de dépôt : **93420432.2**

⑤① Int. Cl.⁵ : **C09K 3/10, C09D 183/04,
C08L 83/04**

㉔ Date de dépôt : **29.10.93**

③① Priorité : **30.10.92 FR 9213089**

④③ Date de publication de la demande :
04.05.94 Bulletin 94/18

⑧④ Etats contractants désignés :
DE FR GB IT

⑦① Demandeur : **RHONE-POULENC CHIMIE**
25, quai Paul Doumer
F-92408 Courbevoie Cédex (FR)

⑦② Inventeur : **Bouvy, Bernard**
12, rue des Cerisiers
F-69160 Tassin La Demi Lune (FR)
Inventeur : **Branlard, Paul**
27, rue Soeur Bouvier
F-69005 Lyon (FR)
Inventeur : **Feder, Michel**
146 bis, Avenue Félix Faure
F-69003 Lyon (FR)

⑦④ Mandataire : **Trollet, Maurice et al**
RHONE-POULENC CHIMIE Direction de la
Propriété Industrielle Centre de Recherches
des Carrières B.P. 62
F-69192 Saint-Fons Cédex (FR)

⑤④ **Utilisation de compositions silicones pour le traitement de joints plats, notamment de joints de culasse.**

⑤⑦ Utilisation de compositions constituées d'huiles ou de résines silicones hydroxylées, d'un réticulant silicone à fonctions SiH, d'un catalyseur de polyaddition de préférence au platine et éventuellement d'un inhibiteur, pour le traitement de joints plats, notamment pour l'imprégnation ou le vernissage des joints de culasse.

La présente invention a pour objet l'utilisation de compositions à base de polymères silicones pour le traitement de joints plats, notamment pour imprégner ou vernir les joints de culasse (cylinder head gasket) des moteurs à explosion.

Le fonctionnement d'un moteur à explosion nécessite une forte cohésion des pièces fixes, une lubrification intime des pièces mobiles et un refroidissement efficace de l'ensemble bloc-moteur. Le joint de culasse joue un double rôle ; il assure la cohésion de l'ensemble démontable bloc-moteur / culasses ainsi que l'étanchéité des circulations croisées du liquide de refroidissement (eau additionnée de glycol et d'agents alcalins), de l'huile et des gaz en cours de combustion.

Les joints de culasse sont des matériaux composites très élaborés comprenant une âme métallique en tôle finement perforée, une couche de colle (cellulosique, époxyde ou autre), un carton (de préférence sans amiante) composé de fibres organiques et de charges minérales, des sertissures des anneaux de feu s'ouvrant sur la chambre d'explosion, un trottoir en élastomère silicone pour circonscrire les fuites possibles sur la surface. Les joints de culasse doivent subir préalablement à leur emploi deux types de traitement à l'aide de silicones, un traitement d'imprégnation destiné à remplir les vides afin d'hydrofuger le carton et améliorer sa tenue thermique, ainsi qu'un traitement de vernissage destiné à abaisser le coefficient de frottement du joint et induire une bonne anti-adhérence.

Les imprégnants et vernis généralement utilisés sont des compositions constituées d'huiles ou de résines silicones de faible viscosité, comportant des groupements fonctionnels SiH ((US-A-4 720 316 ; EP-A-272 382), SiVinyl (DE-A-3 731 032 ; US-A-4 499 135), ou de mélanges d'une huile ou résine silicone comportant des groupements fonctionnels SiH et d'une huile ou résine silicone comportant des groupements fonctionnels SiVinyl (DE-A-3 718 559 ; EP-A-471 979 ; DE-A-3 544 740), capables de réticuler à température élevée (généralement supérieure à 100 °C) en présence d'un catalyseur métallique tel que les sels d'étain, de titane, de zirconium, de platine ou d'un peroxyde.

Les compositions à base d'huiles ou de résines silicones comportant des groupements fonctionnels SiH, SiVinyl ou SiH/SiVinyl présentent généralement au moins un des inconvénients suivants:

- le mélange constitué par la matrice silicone et le catalyseur est instable à température ambiante (surtout en l'absence de solvant), cette instabilité se traduisant par une augmentation de viscosité, voire par une gélification du bain d'imprégnation ou de vernissage, ce qui nécessite un fréquent remplacement du bain d'imprégnation ou de vernissage ou un traitement en deux étapes ; par exemple les brevets US-A-4 720 316 et EP -A- 272 382 préconisent la mise en oeuvre du catalyseur lors de la fabrication du carton, puis imprégnation du carton séché par une huile silicone à groupements SiH ;
- il est souvent nécessaire de disperser le mélange silicone+catalyseur dans un solvant organique afin d'augmenter la stabilité et diminuer la viscosité dudit mélange; il en découle les inconvénients liés à l'utilisation de solvants (toxicité, prévoir des dispositifs de sécurité, de recyclage du solvant ...)
- le prix de revient des matières premières est élevé, notamment dans le cas des huiles ou des résines vinyliées associées éventuellement à des huiles ou résines à fonctions SiH et à un catalyseur au platine ; ces mélanges peuvent être très stables à température ambiante, notamment en présence d'un inhibiteur du platine, mais sont onéreux du fait de la mise en oeuvre d'huiles ou de résines vinyliées.

La demanderesse a trouvé que l'utilisation de compositions constituées d'huiles ou de résines silicones hydroxylées, d'un réticulant silicone à fonctions SiH, d'un catalyseur de polyaddition de préférence au platine et éventuellement d'un inhibiteur dudit catalyseur, pour le traitement de joints plats, notamment pour l'imprégnation ou le vernissage des joints de culasse, présente simultanément plusieurs avantages, à savoir:

- l'excellente stabilité ("pot life") du mélange ; l'évolution de la viscosité d'un tel mélange reste faible, même en présence du catalyseur, pendant plusieurs heures, voire même pendant plusieurs jours après réalisation du mélange ; ceci autorise l'imprégnation du carton en une seule étape et un remplacement moins fréquent des bains d'imprégnation et de vernissage;
- une bonne réactivité à chaud de ce même mélange ; un faible prix de revient lié à l'absence d'huile vinyliée;
- une bonne souplesse d'emploi ; la réactivité, la stabilité, la viscosité de l'imprégnant ou du vernis non réticulé, ainsi que le coefficient de friction du vernis ou de l'imprégnant réticulé peuvent être facilement modulés, dans une large mesure en modifiant la masse molaire de l'huile ou de la résine hydroxylée, les concentrations en platine et en inhibiteur, ainsi que le rapport SiH/SiOH ;
- la possibilité de formuler des mélanges stables et faiblement visqueux même en l'absence de tout solvant organique.

La demanderesse a également constaté que, contrairement à ce qu'on aurait pu craindre, les vernis obtenus sont exempts de bulles ou de défauts d'aspect, qui auraient pu être occasionnés par la libération d'hydrogène pendant la réaction de réticulation.

L'invention vise l'utilisation, pour le traitement de joints plats, de compositions à base de polymères silico-

nes caractérisées en ce qu'elles sont constituées

- (A) d'au moins un organohydrogénopolysiloxane ayant, par molécule, au moins 3 atomes d'hydrogène directement liés aux atomes de silicium et répondant à la formule générale moyenne



5 formule dans laquelle

- . le symbole R représente des radicaux identiques ou différents alcoyles ou aryles contenant de 1 à 8 atomes de carbone ou vinyles, au moins 80 % en nombre desdits radicaux étant des radicaux méthyles;
- . le symbole x représente un nombre quelconque allant de 1 à 1,99;
- 10 . le symbole y représente un nombre quelconque allant de 0,1 à 1 ;
- . la somme $x+y$ allant de 1,7 à 2,6;

- (B) d'au moins un organohydroxypolysiloxane choisi parmi les huiles α,ω -bis(hydroxy)organopolysiloxanes et les résines organopolysiloxanes contenant de 0,02 à 0,2 fonction silanol pour 100 g. de résine, éventuellement en mélange avec des gommages α,ω -bis(hydroxy)organopolysiloxanes, les groupes organiques identiques ou différents étant des radicaux alcoyles ou aryles contenant de 1 à 8 atomes de carbone ou vinyles,

15 le rapport nombre de fonctions SiH du constituant (A) / nombre de fonctions SiOH du constituant (B) étant de l'ordre de 1/1 à 100/1, de préférence de l'ordre de 10/1 à 30/1 ;

- (C) éventuellement un solvant desdits constituants (A) et (B) ;
- 20 - (D) une quantité efficace d'un catalyseur de polyaddition;
- (E) éventuellement une quantité efficace d'au moins un agent inhibiteur de formation de gel à la température de stockage de ladite composition;

les viscosités respectives des constituants (A) et (B) et les quantités de solvant éventuel étant telles que la viscosité à 25 °C de ladite composition ne dépasse pas 10 000 mPa.s.

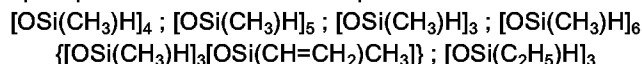
25 Selon l'invention on entend par "viscosité" aussi bien la viscosité cinématique mesurée selon la norme AFNOR T 60 - 100 d'octobre 1970 (pour des fluides silicones de viscosité pouvant aller jusqu'à 1 000 mPa.s.) que la viscosité dynamique mesurée selon la norme AFNOR NF T 76 102 de février 1972 (pour des fluides de viscosité supérieure).

30 Le constituant (A) peut être linéaire, ramifié ou cyclique ; pour des raisons économiques, sa viscosité est de préférence inférieure à 100 mPa.s.; les radicaux organiques identiques ou différents sont de préférence méthyle, éthyle et/ou phényle.

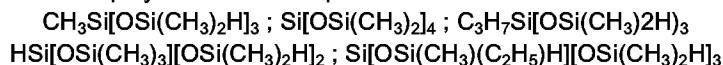
Lorsque celui-ci est linéaire, les atomes d'hydrogène des fonctions SiH sont liés directement aux atomes de silicium situés en bout(s) de chaîne et/ou dans la chaîne.

35 A titre d'exemple de constituant (A) linéaire, on peut citer les polyméthylhydrogénosiloxanes à extrémités triméthylsiloxy, les polydiméthylpolyméthylhydrogénosiloxanes à extrémités triméthylsiloxy et/ou hydrogénédiméthylsiloxy.

Parmi les polymères cycliques peuvent être cités ceux répondant aux formules suivantes :



40 A titre d'exemples concrets de polymères ramifiés peuvent être cités :



ainsi que ceux constitués de motifs SiO_2 et $H(CH_3)_2SiO_{0,5}$ de rapport CH_3/Si de 1 à 1,5.

45 Le constituant (B) peut présenter une viscosité pouvant atteindre 200 000 mPa.s. ; pour des raisons économiques, on choisit un constituant dont la viscosité est généralement de l'ordre de 20 à 10 000 mPa.s..

Les groupes organiques identiques ou différents généralement présents dans les huiles ou gommages α,ω -hydroxylés sont les radicaux méthyle, éthyle, phényle, vinyle, trifluoropropyle. De préférence au moins 80 % en nombre desdits groupes organiques sont des groupes méthyles liés directement aux atomes de silicium. Dans le cadre de la présente invention on préfère plus spécialement les α,ω -(bis) hydroxypolydiméthylsiloxanes.

50 Les résines à fonctions silanol présentent par molécule au moins un des motifs $R'_3SiO_{0,5}$ (motif M) et R'_2SiO (motif D), en association avec au moins un des motifs $R'SiO_{1,5}$ (motif T) et SiO_2 (motif Q) . Les radicaux R' généralement présents sont méthyle, éthyle, isopropyle, tertibutyle et n-héxyle. Comme exemples de résines on peut citer les résines MQ, MDQ, TD et MDT.

55 Parmi les solvants éventuels (C) des constituants (A) ou (B) permettant de régler la viscosité de la composition, on peut citer les solvants classiques des polymères silicones, comme par exemple les solvants de type aromatique (xylène, toluène ...), aliphatique saturé (hexane heptane, white-spirit, tetrahydrofurane, diéthylether ...), les solvants chlorés (chlorure de méthylène, perchloroéthylène ...) ... Dans le cadre de la présente

invention on préfère toutefois ne pas utiliser de solvant.

Parmi les catalyseurs de polyaddition, on peut citer les dérivés ou complexes de métaux tels que le platine, le rhodium, le palladium ... Le catalyseur (D) est de préférence un complexe ou un dérivé du platine, notamment les complexes de platine-oléfine comme décrit dans les brevets US-A-3 159 601 et US-A-3 159 662, les produits de réaction des dérivés du platine avec des alcools, des aldéhydes et des éthers décrits dans le brevet US-A- 3 220 972, les catalyseurs platine vinylsiloxane décrits dans FR-A-1 313 846 et son addition FR-A-88 676 et FR-A-1 480 409 ainsi que les complexes décrits dans les brevets US-A-3 715 334, US-A-3 775 452 et US-A-3 814 730.

Des catalyseurs intéressants sont les complexes platine-divinyl-1,3-tétraméthyl-1,1,3,3-disiloxane, platine-tétraméthyl-1,3,5,7-tétravinyl-1,3,5,7-cyclotétrasiloxane... La quantité de catalyseur à mettre en oeuvre est généralement de l'ordre de 5 à 200 parties en poids, exprimées en platine, pour 10⁶ parties en poids de constituants (A) et (B).

L'agent inhibiteur de formation de gel est présent en quantité suffisante pour inhiber l'action du catalyseur à la température de stockage de la composition de l'invention, cette action inhibitrice cessant lors du traitement de réticulation à température élevée ; cette quantité est généralement de l'ordre de 0,05 à 0,4 parties en poids pour 100 parties du poids des constituants (A) et (B), lorsque le catalyseur mis en oeuvre est un catalyseur au platine.

Parmi les inhibiteurs, on peut citer les dialkyldicarboxylates (US-A-4 256 870 ; US-A-4 476 166), les dialkylacétylénedicarboxylates (brevets US-A-4 347 346), les alcools acétyléniques (US-A-3 989 866 ; US-A-4 336 364 ; US-A-3 445 420) ...

La composition ci-dessus décrite peut être utilisée pour traiter d'une manière générale les joints plats , qu'il s'agisse de joints pour moteurs, de joints de pots d'échappement, de joints de culasse , que ceux-ci soient en carton, en liège, en métal.

On entend par "traitement" toute opération de revêtement ou d'imprégnation des joints afin d'améliorer les propriétés physiques ou physicochimiques de ceux-ci.

Selon la nature désirée du traitement, celui-ci peut être effectué par trempage, par enduction (au pistolet, au rouleau ...) dudit joint puis réticulation par passage pendant 10 mn. à 1 heure dans des fours chauffés à une température de 120 à 180 °C.

L'invention est tout particulièrement bien adaptée au traitement de joints de culasse , que ce soit le vernissage ou l'imprégnation.

Un premier objet préférentiel de l'invention consiste en l'utilisation, pour vernir les joints de culasse, de compositions à base de polymères silicones caractérisées en ce qu'elles sont constituées :

- (A) d'au moins un organohydrogénopolysiloxane ayant, par molécule, au moins 3 atomes d'hydrogène directement liés aux atomes de silicium et répondant à la formule générale moyenne



formule dans laquelle

- . le symbole R représente des radicaux identiques ou différents alcoyles ou aryles contenant de 1 à 8 atomes de carbone ou vinyles, au moins 80 % en nombre desdits radicaux étant des radicaux méthyles ;
- . le symbole $\underline{x}$ représente un nombre quelconque allant de 1 à 1,99;
- . le symbole $\underline{y}$ représente un nombre quelconque allant de 0,1 à 1;
- . la somme $\underline{x} + \underline{y}$ allant de 1,7 à 2,6.

la viscosité dudit constituant (A) étant inférieure à 100 mPa.s. ;

- (B) d'au moins un organohydroxypolysiloxane choisi parmi les huiles α, ω -bis(hydroxy)organopolysiloxanes et les résines organopolysiloxanes contenant de 0,02 à 0,2 fonction silanol pour 100 g. de résine, éventuellement en mélange avec des gommés α, ω -bis(hydroxy)organopolysiloxanes, les groupes organiques identiques ou différents étant des radicaux alcoyles ou aryles contenant de 1 à 8 atomes de carbone ou vinyles, la viscosité dudit constituant (B) étant de l'ordre de 500 à 20 000 mPa.s.

le rapport nombre de fonctions SiH du constituant (A) / nombre de fonctions SiOH du constituant (B) étant de l'ordre de 1/1 à 50/1, de préférence de l'ordre de 10/1 à 20/1;

- (C) éventuellement un solvant desdits constituants (A) et (B) ;
- (D) une quantité efficace d'un catalyseur de polyaddition;
- (E) éventuellement une quantité efficace d'au moins un agent inhibiteur de formation de gel à la température de stockage de ladite composition;

les viscosités respectives des constituants (A) et (B) et les quantités de solvant éventuel étant telles que la viscosité à 25 °C de ladite composition ne dépasse pas 10 000 mPa.s. et soit de préférence de l'ordre de 1 500 à 4 000 mPa.s.

Ledit catalyseur est de préférence un complexe ou un dérivé du platine, présent en quantité de l'ordre de

5 à 100 parties en poids, de préférence de l'ordre de 10 à 30 parties en poids par million (p.p.m.) de parties des constituants (A) et (B).

L'opération de vernissage peut être réalisée par enduction à l'aide d'un dispositif industriel d'enduction des cartons tel que tête d'enduction à deux rouleaux, puis réticulation par passage dans un four chauffé à une température de l'ordre de 120 à 200 °C, généralement de l'ordre de 150 à 180 °C. pendant 10 mn. à 1 heure.

Les épaisseurs de vernis déposées sont de l'ordre de 10 à 20 µm., ce qui correspond à des quantités de composition de l'ordre de 10 à 20 g/m².

Un deuxième objet préférentiel de l'invention consiste en l'utilisation, pour l'imprégnation des joints de culasse, de compositions à base de polymères silicones caractérisées en ce qu'elles sont constituées:

- (A) d'au moins un organohydrogénopolysiloxane ayant, par molécule, au moins 3 atomes d'hydrogène directement liés aux atomes de silicium et répondant à la formule générale moyenne



formule dans laquelle

- . le symbole R représente des radicaux identiques ou différents alcoyles ou aryles contenant de 1 à 8 atomes de carbone ou vinyles, au moins 80 % en nombre desdits radicaux étant des radicaux méthyles;
- . le symbole x représente un nombre quelconque allant de 1 à 1,99;
- . le symbole y représente un nombre quelconque allant de 0,1 à 1 ;
- . la somme $x+y$ allant de 1,7 à 2,6.

la viscosité dudit constituant (A) étant inférieure à 100 mPa.s.;

- (B) d'au moins un organohydroxypolysiloxane choisi parmi les huiles α,ω -bis(hydroxy)organopolysiloxanes et les résines organopolysiloxanes contenant de 0,02 à 0,2 fonction silanol pour 100 g. de résine, éventuellement en mélange avec des gommes α,ω -bis(hydroxy)organopolysiloxanes, les groupes organiques identiques ou différents étant des radicaux alcoyles ou aryles contenant de 1 à 8 atomes de carbone ou vinyles, la viscosité dudit constituant (B) étant de l'ordre de 500 à 20 000 mPa.s.

le rapport nombre de fonctions SiH du constituant (A) / nombre de fonctions SiOH du constituant (B) étant de l'ordre de 1/1 à 100/1, de préférence de l'ordre de 10/1 à 30/1 ;

- (C) éventuellement un solvant desdits constituants (A) et (B) ;
- (D) une quantité efficace d'un catalyseur de polyaddition;
- (E) éventuellement une quantité efficace d'au moins un agent inhibiteur de formation de gel à la température de stockage de ladite composition;

les viscosités respectives des constituants (A) et (B) et les quantités de solvant éventuel étant telles que la viscosité à 25 °C de ladite composition ne dépasse pas 100 mPa.s. et soit de préférence de l'ordre de 30 à 80 mPa.s.

Ledit catalyseur est de préférence un complexe ou un dérivé du platine, présent en quantité de l'ordre de 10 à 200 parties en poids, de préférence de l'ordre de 20 à 100 parties en poids par million (p.p.m.) de parties des constituants (A) et (B).

L'opération d'imprégnation peut être réalisée par trempage des joints dans un bain constitué de la composition ci-dessus pendant une durée (de l'ordre de 10 s. à 1 mn.) permettant de remplir les vides du carton, puis réticulation par passage dans un four chauffé à une température de l'ordre de 120 à 200 °C, généralement de l'ordre de 150 à 180 °C. pendant 10 mn. à 1 heure.

Les exemples suivants sont donnés à titre indicatif et ne peuvent être considérés comme une limite du domaine et de l'esprit de l'invention.

Exemple 1

Dans un flacon en verre de 2 litres muni d'un agitateur à ancre, on introduit dans l'ordre :

- . 600 g. d'une huile polyméthylhydrogénosiloxane contenant 1,5 % de son poids d'hydrogène provenant de fonctions SiH et présentant une viscosité de 20 mPa.s. à 25 °C ;
- . 400 g. d'une huile α,ω -bis(hydroxy)diméthylpolysiloxane contenant 0,8 % de son poids de fonctions hydroxyles et présentant une viscosité de 180 mPa.s. à 25°C ;
- . 1,5 g. d'éthynylcyclohexanol.

Après homogénéisation pendant 30 mn., on ajoute 10 g. de catalyseur KARSTEDT (solution catalytique de platine complexé par du divinyltetraméthylsiloxane, solution contenant 0,06 % en poids de platine). La teneur en platine du mélange final est de 60 ppm (parties par million).

Après agitation du mélange pendant environ 15 mn., on obtient un liquide incolore et limpide de viscosité égale à 51 mPa.s. à 25 °C.

Ce mélange est encore stable après 4 jours à 23 °C, sa viscosité est alors de 58 mPa.s. ; il se solidifie après

5 jours de stockage à cette température.

Exemple 2

- 5 On répète l'opération décrite à l'exemple 1 en mettant en oeuvre 50 g. de catalyseur au lieu de 100 g. ; la teneur en platine du mélange final est de 30 ppm.
Le mélange présente une viscosité de 60 mPa.s. après 5 jours de stockage à température ambiante; il gélifie le 6^{ème} jour.

Exemples 3 et 4

Une éprouvette de matériau composite pour joint de culasse, comprenant un carton et une âme métallique, est immergée dans un récipient contenant le liquide d'imprégnation de l'exemple 1 ou 2, pendant une durée permettant l'imprégnation de 100 g. de carton par 10 g. de liquide.

- 15 Après égouttage, le carton est chauffé dans une étuve à 160 °C pendant 15 minutes.
Le degré de polymérisation de l'imprégnant silicone est évalué par extraction au toluène pendant 7 heures, à l'aide d'un extracteur SOXHLET[®] (commercialisé par PROLABO).
Les taux de silicones extraits après imprégnation à l'aide des liquides des exemples 1 et 2 sont respectivement de 27 % et de 64 %.

Exemple 5

Dans un récipient semblable à celui de l'exemple 1, on charge dans l'ordre :

- 25 . 250 g. d'une huile α,ω -bis(hydroxy)diméthylpolysiloxane contenant 0,03 % en poids de fonctions hydroxyles et présentant une viscosité de 175 000 mPa.s. à 25 °C. ;
- . 550 g. d'une huile α,ω -bis(hydroxy)diméthylpolysiloxane contenant 0,24 % en poids de fonctions hydroxyles et présentant une viscosité de 750 mPa.s. à 25 °C.;
- . 100 g. d'une huile polyméthylhydrogénosiloxane contenant 1,5 % en poids d'hydrogène sous forme de fonctions SiH et présentant une viscosité de 20 mPa.s. à 25 °C..
- 30 . 100 g. d'une résine polysiloxane hydroxylée liquide dont la viscosité est de 600 mPa.s. et dont la teneur pondérale en groupements hydroxyles est de 0,5 % ; cette résine est constituée de motifs méthylsiliciés M, D et T avec un rapport CH₃/Si de 1,5.
- . 1 g. d'éthynylcyclohexanol.

Après homogénéisation complète du mélange, on ajoute 50 g. du catalyseur de l'exemple 1; la concentration en platine du mélange final est de 30 ppm.

- 35 Après agitation du mélange pendant 30 mn., on obtient un liquide incolore, limpide, de viscosité égale à 3 300 mPa.s. à 25 °C.

Après 8 jours de stockage à 23 °C, la viscosité est de 3 600 mPa.s. à 25 °C.

La durée d'utilisation du bain d'enduction est donc supérieure à 8 jours à température ambiante.

Exemple 6

Dans un malaxeur à bras, on charge dans l'ordre :

- 45 . 60 g. d'une gomme α,ω -bis(hydroxy)diméthylpolysiloxane contenant 0,01 % en poids de fonctions hydroxyles et présentant une masse moléculaire en nombre M_n de l'ordre de 340 000;
- . 820 g. d'une huile α,ω -bis(hydroxy)diméthylpolysiloxane contenant 0,24 % en poids de fonctions hydroxyles et présentant une viscosité de 750 mPa.s. à 25 °C.;
- . 120 g. d'une huile polyméthylhydrogénosiloxane contenant 1,5 % en poids d'hydrogène sous forme de fonctions SiH et présentant une viscosité de 20 mPa.s. à 25 °C..
- 50 . 1,5 g. d'éthynylcyclohexanol.

Après homogénéisation complète du mélange, on ajoute 50 g. du catalyseur de l'exemple 1; la concentration en platine du mélange final est de 30 ppm.

Après agitation du mélange pendant 1 heure, on obtient un liquide incolore, limpide, de viscosité égale à 2 700 mPa.s. à 25 °C. , dont la stabilité est de 8 jours.

Exemples 7 et 8

Les compositions décrites aux exemples 5 et 6 sont déposées à l'aide d'une barre de MEYER n°4, sur une

plaque d'aluminium de 1,5 mm. d'épaisseur, puis durcie par chauffage à 160 °C dans une étuve pendant 15 minutes.

L'épaisseur du vernis déposé est de 0,025 mm.

La dureté KOENIG des vernis obtenus à l'aide des compositions des exemples 5 et 6, mesurée selon la norme ASTM D 4366-8, est égale respectivement à 70 et 76.

Les vernis obtenus sont exempts de bulles ou de défauts d'aspect, qui auraient pu être occasionnés par la libération d'hydrogène pendant la réaction de réticulation.

Exemples 9 et 10

Les compositions décrites aux exemples 5 et 6 sont déposées à l'aide d'une barre de MEYER, sur une plaque de polyester TERPHANE® (commercialisé par RHONE-POULENC) de 125 µm. d'épaisseur, puis durcie par chauffage à 120 °C dans une étuve pendant 20 minutes.

L'épaisseur du vernis déposé est de l'ordre de 6 µm. ± 2 µm.

Les propriétés tribologiques du vernis sont déterminées à l'aide d'un tribomètre pion/plan décrit par exemple dans "Polymer Science and Technology", volume 58 (Advances in Polymer Friction and Wear), page 499 et suivantes.

Le plan est constitué par la couche de vernis à tester, le pion est une bille en acier 316 L de 5 mm. de diamètre ; la vitesse linéaire de frottement est de 2 cm./s.; la force normale appliquée (N) est de 0,83 Newton.

Chaque essai dure 1 heure et est reproduit 3 fois.

Le coefficient de frottement μ est égal à T/N, T représentant la force tangentielle mesurée.

Les résultats obtenus figurent au tableau suivant

durée du frottement (en heures)	μ correspondant à la composition de l'exemple	
	5	6
0	0,06±0,02	0,06±0,03
1	0,07±0,02	0,07±0,02

A titre comparatif, on peut signaler que la résine 21385® (résine commercialisée par RHONE-POULENC et résultant d'une réaction de polyaddition SiH/SiVinyle catalysée au platine) soumise au même test présente une valeur μ de 0,08±0,02 ou temps 0 et une valeur μ de 0,09±0,03 après une heure de frottement.

Les vernis de l'invention sont donc au moins équivalents à ceux obtenus à l'aide de la résine antérieure considérée comme performante.

Visuellement on constate que l'échantillon correspondant

- au vernis de l'exemple 5 ne présente pas de rayure après 1 heure de frottement
- au vernis de l'exemple 6 présente une rayure peu marquée après 1 heure de frottement
- au vernis dérivé de la composition 21385 présente une rayure plus marquée après 1 heure de frottement

Revendications

1) Utilisation, pour le traitement de joints plats, de compositions à base de polymères silicones caractérisées en ce qu'elles sont constituées

- (A) d'au moins un organohydrogénopolysiloxane ayant, par molécule, au moins 3 atomes d'hydrogène directement liés aux atomes de silicium et répondant à la formule générale moyenne



formule dans laquelle

- . le symbole R représente des radicaux identiques ou différents alcoyles ou aryles contenant de 1 à 8 atomes de carbone ou vinyles, au moins 80 % en nombre desdits radicaux étant des radicaux méthyles;
- . le symbole $\bar{x}$ représente un nombre quelconque allant de 1 à 1,99;
- . le symbole $\bar{y}$ représente un nombre quelconque allant de 0,1 à 1;
- . la somme $\bar{x}+\bar{y}$ allant de 1,7 à 2,6 ;
- (B) d'au moins un organohydroxypolysiloxane choisi parmi les huiles α,ω -bis(hydroxy)organopolysiloxanes et les résines organopolysiloxanes contenant de 0,02 à 0,2 fonction silanol pour 100 g. de résine,

- éventuellement en mélange avec des gommés α,ω -bis(hydroxy)organopolysiloxanes, les groupes organiques identiques ou différents étant des radicaux alcoyles ou aryles contenant de 1 à 8 atomes de carbone ou vinyles,
- le rapport nombre de fonctions SiH du constituant (A) / nombre de fonctions SiOH du constituant (B) étant de l'ordre de 1/1 à 100/1, de préférence de l'ordre de 10/1 à 30/1 ;
- (C) éventuellement un solvant desdits constituants (A) et (B) ;
 - (D) une quantité efficace d'un catalyseur de polyaddition;
 - (E) éventuellement une quantité efficace d'au moins un agent inhibiteur de formation de gel à la température de stockage de ladite composition;
- les viscosités respectives des constituants (A) et (B) et les quantités de solvant éventuel étant telles que la viscosité à 25 °C de ladite composition ne dépasse pas 10 000 mPa.s.

2) Utilisation de compositions selon la revendication 1) caractérisées en ce que le constituant (A) présente une viscosité inférieure à 100 mPa.s. et le constituant (B) une viscosité de l'ordre de 20 à 10 000 mPa.s..

- 3)** Utilisation de compositions selon l'une des revendications 1) ou 2) caractérisées en ce que le catalyseur (D) de polyaddition est un dérivé ou un complexe du platine, mis en oeuvre en quantité de l'ordre de 5 à 200 parties en poids, exprimées en platine, pour 10⁶ parties en poids de constituants (A) et (B).

4) Utilisation, pour vernir les joints de culasse, de compositions à base de polymères silicones caractérisées en ce qu'elles sont constituées :

- (A) d'au moins un organohydrogénopolysiloxane ayant, par molécule, au moins 3 atomes d'hydrogène directement liés aux atomes de silicium et répondant à la formule générale moyenne



formule dans laquelle

- . le symbole R représente des radicaux identiques ou différents alcoyles ou aryles contenant de 1 à 8 atomes de carbone ou vinyles, au moins 80 % en nombre desdits radicaux étant des radicaux méthyles;
- . le symbole $\underline{x}$ représente un nombre quelconque allant de 1 à 1,99;
- . le symbole $\underline{y}$ représente un nombre quelconque allant de 0,1 à 1 ;
- . la somme $\underline{x}+\underline{y}$ allant de 1,7 à 2,6.

- la viscosité dudit constituant (A) étant inférieure à 100 mPa.s.;
- (B) d'au moins un organohydroxypolysiloxane choisi parmi les huiles α,ω -bis(hydroxy)organopolysiloxanes et les résines organopolysiloxanes contenant de 0,02 à 0,2 fonction silanol pour 100 g. de résine, éventuellement en mélange avec des gommés α,ω -bis(hydroxy)organopolysiloxanes, les groupes organiques identiques ou différents étant des radicaux alcoyles ou aryles contenant de 1 à 8 atomes de carbone ou vinyles, la viscosité dudit constituant (B) étant de l'ordre de 500 à 20 000 mPa.s.

le rapport nombre de fonctions SiH du constituant (A) / nombre de fonctions SiOH du constituant (B) étant de l'ordre de 1/1 à 50/1, de préférence de l'ordre de 10/1 à 20/1 ;

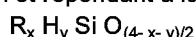
- (C) éventuellement un solvant desdits constituants (A) et (B) ;
- (D) une quantité efficace d'un catalyseur de polyaddition ;
- (E) éventuellement une quantité efficace d'au moins un agent inhibiteur de formation de gel à la température de stockage de ladite composition;

les viscosités respectives des constituants (A) et (B) et les quantités de solvant éventuel étant telles que la viscosité à 25 °C de ladite composition ne dépasse pas 10 000 mPa.s. et soit de préférence de l'ordre de 1 500 à 4 000 mPa.s.

- 5)** Utilisation de compositions selon la revendication 4) caractérisées en ce que le catalyseur (D) de polyaddition est un dérivé ou un complexe du platine, mis en oeuvre en quantité de l'ordre de 5 à 100 parties en poids, de préférence de l'ordre de 10 à 60 parties en poids, exprimées en platine, pour 10⁶ parties en poids de constituants (A) et (B).

6) Utilisation, pour l'imprégnation des joints de culasse, de compositions à base de polymères silicones caractérisées en ce qu'elles sont constituées:

- (A) d'au moins un organohydrogénopolysiloxane ayant, par molécule, au moins 3 atomes d'hydrogène directement liés aux atomes de silicium et répondant à la formule générale moyenne



formule dans laquelle

- . le symbole R représente des radicaux identiques ou différents alcoyles ou aryles contenant de 1 à 8 atomes de carbone ou vinyles, au moins 80 % en nombre desdits radicaux étant des radicaux méthyles;
- . le symbole $\underline{x}$ représente un nombre quelconque allant de 1 à 1,99;
- . le symbole $\underline{y}$ représente un nombre quelconque allant de 0,1 à 1 ;

- . la somme $x+y$ allant de 1,7 à 2,6.
la viscosité dudit constituant (A) étant inférieure à 100 mPa.s.;
- (B) d'au moins un organohydroxypolysiloxane choisi parmi les huiles α,ω -bis(hydroxy)organopolysiloxanes et les résines organopolysiloxanes contenant de 0,02 à 0,2 fonction silanol pour 100 g. de résine, éventuellement en mélange avec des gommés α,ω -bis(hydroxy)organopolysiloxanes, les groupes organiques identiques ou différents étant des radicaux alcoyles ou aryles contenant de 1 à 8 atomes de carbone ou vinyles, la viscosité dudit constituant (B) étant de l'ordre de 500 à 20 000 mPa.s.
- le rapport nombre de fonctions SiH du constituant (A) / nombre de fonctions SiOH du constituant (B) étant de l'ordre de 1/1 à 100/1, de préférence de l'ordre de 10/1 à 30/1 ;
- (C) éventuellement un solvant desdits constituants (A) et (B) ;
 - (D) une quantité efficace d'un catalyseur de polyaddition;
 - (E) éventuellement une quantité efficace d'au moins un agent inhibiteur de formation de gel à la température de stockage de ladite composition;
- les viscosités respectives des constituants (A) et (B) et les quantités de solvant éventuel étant telles que la viscosité à 25 °C de ladite composition ne dépasse pas 100 mPa.s. et soit de préférence de l'ordre de 30 à 80 mPa.s.
- 7)** Utilisation de compositions selon la revendication 6) caractérisées en ce que le catalyseur (D) de polyaddition est un dérivé ou un complexe du platine, mis en oeuvre en quantité de l'ordre de 10 à 200 parties en poids, de préférence de l'ordre de 20 à 100 parties en poids, exprimées en platine, pour 10⁶ parties en poids de constituants (A) et (B).
- 8)** Utilisation de compositions selon l'une quelconque des revendications 3), 5) ou 7), caractérisées en ce que l'agent inhibiteur de formation de gel (E) est présent en quantité de l'ordre de 0,05 à 0,4 parties en poids pour 100 parties du poids des constituants (A) et (B).
- 9)** Procédé de traitement de joints plats par trempage ou enduction desdits joints dans un bain ou à l'aide d'un bain comprenant les compositions décrites à l'une quelconque des revendications 1), 2), 3) ou 8), puis réticulation par passage pendant 10 mn. à 1 heure dans des fours chauffés à une température de 120 à 180 °C.
- 10)** Procédé de vernissage de joints de culasse par enduction à l'aide d'un bain comprenant les compositions décrites dans l'une quelconque des revendications 4), 5) ou 8), puis réticulation par passage dans un four chauffé à une température de l'ordre de 120 à 200 °C, généralement de l'ordre de 150 à 180 °C. pendant 10 mn. à 1 heure.
- 11)** Procédé d'imprégnation de joints de culasse par trempage dans un bain comprenant les compositions décrites dans l'une quelconque des revendications 6), 7) ou 8), puis réticulation par passage dans un four chauffé à une température de l'ordre de 120 à 200 °C, généralement de l'ordre de 150 à 180 °C. pendant 10 mn. à 1 heure.
- 12)** Joints traités selon le procédé faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 9 à 11).



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 93 42 0432

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.5)
A	EP-A-0 426 487 (DOW CORNING CORPORATION) * page 3, ligne 43 - ligne 53 * * page 4, ligne 38 - ligne 49; revendications 1,4,5 * ---	1,9-11	C09K3/10 C09D183/04 C08L83/04
A	EP-A-0 220 997 (RHONE-POULENC) * revendications 1,4 * * page 5 * ---	1,9	
A	EP-A-0 416 516 (THREE BOND CO.) * revendication 7 * ---	1	
A	FR-A-2 405 985 (RHONE POULENC) * revendication 1 * ---	1	
A	US-A-3 936 582 (LEROY H. KEISER) * le document en entier * ---	1	
A	EP-A-0 015 346 (IMPERIAL CHEMISTRY INDUSTRIES) * revendications 1,4; exemple 1 * ---	1	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 90, no. 20, 14 Mai 1979, Columbus, Ohio, US; abstract no. 153567y, O.A.MUZOVSKAJA ET AL 'adhessive composition based on a,w-polydimethylsiloxanediol' page 68 ;colonne R ; * abrégé * & PROM. OBRATSY, TOVARNYE ZNAKI vol. 55, no. 46 , 1978 page 67 OTKRYTIYA, IZOBRET. -----	1	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.5)
Lien de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 4 Février 1994	Examineur Puetz, C
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

EPO FORM 1500 01.82 (P04C02)